

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275405

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/10

(21)Application number : 2001-080883

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 21.03.2001

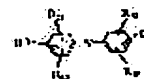
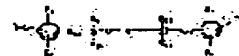
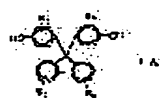
(72)Inventor : OGAWA NORIYOSHI
KANAKAWA TATSUYA
ADACHI TAKAHIRO

(54) HEAT-RESISTANT PRINTING INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant printing ink capable of maintaining adhesion and having excellent flex resistance of a printed surface of a decorative printing film.

SOLUTION: This heat-resistant printing ink uses a polycarbonate resin which is a polycarbonate obtained by reacting a compound represented by general formula A with a compound represented by general formula B or the compound represented by general formula A, the compound represented by general formula B and a compound represented by general formula C (R1 to R19 are each independently H, an alkyl, an aryl, an alkenyl, an alkoxy or an aralkyl group; X is a polysiloxane chain; Y is a hydrocarbon group, S, SO2, O, CO or SO) with a carbonic ester-forming compound in which the amount of the compound represented by general formula B is 20-60 wt.% based on the whole monomer components (compounds represented by general formulae A, B and C). The polycarbonate resin has 0.5-1.0 [dL/g] intrinsic viscosity [η] and is used as a binder resin.



(C)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

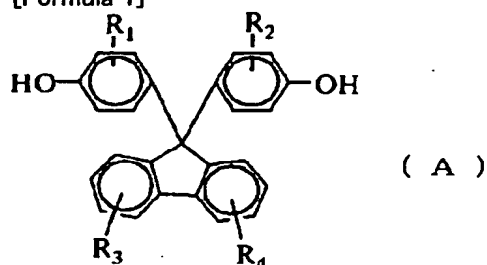
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

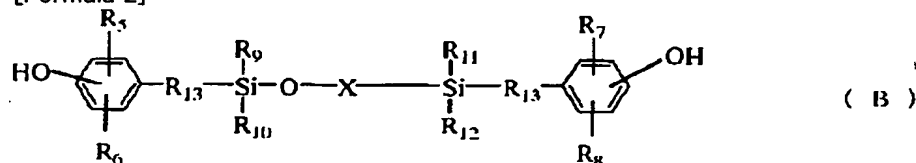
[Claim 1] The compound expressed with a general formula (A), a general formula (B) or a general formula (A), a general formula (B), and a general formula (C) Are the polycarbonate which is made to react with a carbonate formation compound and is obtained, and a general formula (B) receives all monomer components [a (general formula A) + (general formula B) + general formula (C)]. Heat-resistant printing ink characterized by using the polycarbonate resin whose limiting viscosity [eta] it is 20 - 60wt%, and is 0.1-1.0 [dl/g] as binder resin.

[Formula 1]



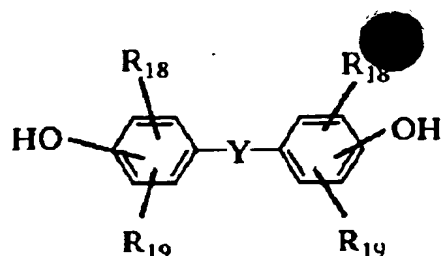
(R1 -R4 expresses respectively independently a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17 among a formula.) When it has a carbon atom on these radicals, it can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent.

[Formula 2]



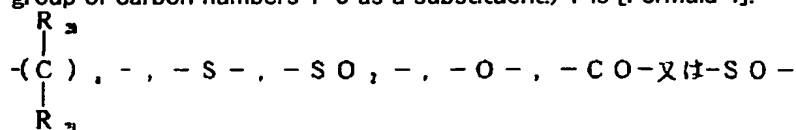
the inside of a formula, and R5 -R8 — respectively — becoming independent — a hydrogen atom and the alkyl group of carbon numbers 1-5 — In being the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17 and having a carbon atom on these radicals, as a substituent It can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5. R9 -R12 are a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17, and when it has a carbon atom on these radicals, they can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent. R13 expresses the aliphatic series radical of carbon numbers 1-6, or only expresses association. X expresses the homopolymer or random copolymer of -SiO (R14) (R15)- and/or -SiO (R16) (R17)-. Polymerization degree is 0-200. R14-R17 It becomes independent respectively. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, In being the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17 and having a carbon atom on these radicals, as a substituent it can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5.

[Formula 3]



(C)

(Among a formula, R18-R19 are a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17, and when it has a carbon atom on these radicals, they can also have respectively independently the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent.) Y is [Formula 4].



Come out, it is and R20-R21 become independent respectively here. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, Express the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aryl group of carbon numbers 6-12, or R20 and R21 join together together. The radical which forms the ring or heterocycle of carbon numbers 3-6 is expressed, and when it has a carbon atom on these radicals, it can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent. a expresses the integer of 0-20.

[Claim 2] Heat-resistant printing ink according to claim 1 whose general formula (A) is at least one sort chosen from the group of 9 and 9-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) fluorene and 9, and 9-screw (4-hydroxy-2-methylphenyl) fluorene.

[Claim 3] Heat-resistant printing ink according to claim 1 whose carbonate formation compound is a phosgene.

[Claim 4] Heat-resistant printing ink according to claim 1 whose R9 -R12 of a general formula (B) are at least one sort chosen from a methyl group and a phenyl group.

[Claim 5] Heat-resistant printing ink according to claim 1 whose general formula (B) is at least one sort guided at least to alpha and omega from the group of the random copolymer of dimethylsiloxane and a diphenyl siloxane and alpha which have 3-(o-hydroxyphenyl) propyl group, and omega-screw [3-(o-hydroxyphenyl) propyl] poly dimethylsiloxane.

[Claim 6] Heat-resistant printing ink according to claim 1 whose general formula (C) is 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane.

[Claim 7] Heat-resistant printing ink of a general formula (C) according to claim 1 which is (a general formula C) / [(general formula A) + general formula (C)] <0.5 in a weight ratio comparatively.

[Claim 8] Heat-resistant printing ink according to claim 1 using the non-halogen system organic solvent as a solvent for ink adjustment.

[Claim 9] The manufacture approach of the decoration resin mold goods characterized by injecting the resin which carried out thermofusion in said metal mold after using the film which printed ink according to claim 1 and inserting this film in metal mold.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the printing ink for insert film excellent in the flexibility of the printing section after printing while thermal resistance is excellent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Metal mold is conventionally equipped with the film with which decoration printing was performed to the front face, the resin fused towards the film printing side is injected in metal mold, and the method of obtaining the injection-molded product with which the various kinds by injection molding (henceforth insert molding) which makes the film with which decoration printing was performed to the resin front face unify which have a curved surface, irregularity, or a flat surface were printed is used. For example, it is applied to injection-molded products, such as parts for a display, such as an edge of the various meter boards of an automobile, a sunroof, and a windowpane, housing of a cellular phone, housing of AV product, a personal digital assistant device, and a copying machine, and miscellaneous goods.

[0003] The ink for printing of said film by which decoration printing was carried out is constituted by the principal component in a solvent, a stain and a pigment, and binder resin. A solvent is removed by drying the ink for printing after printing on a film, while a stain and a pigment are fixed to binder resin, a film and binder resin stick and the film by which decoration printing was carried out is obtained. The thermal resistance which spreads in a printing side and boorish desperation does not produce even if the film by which decoration printing was carried out is held at contacting the resin fused at the time of insert molding or the warmed metal mold is required.

[0004] Since thermal resistance is influenced by the thermal resistance of binder resin, it excels in thermal resistance at JP,8-3502,A or JP,2000-109492,A, and the heat-resistant printing ink with which solvent solubility also used good special polycarbonate resin for binder resin is developed. Although these binder resin was right ** and was suitable also for various solvents with good thermal resistance as binder resin for heat-resistant printing ink, there was a property in which binder resin was hard and it was weak, a crack may arise with the impacts at the time of crookedness and injection molding of a film etc., and there was room of an improvement.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is excellent in the flexibility of the printing section after printing, and is to offer the heat-resistant printing ink which reduced printing side crack initiation while thermal resistance is excellent.

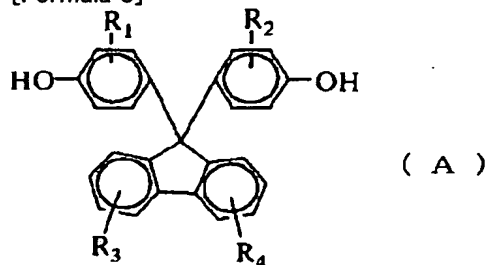
[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly that this invention persons should solve the conventional technical problem, the printing ink which used for binder resin the copolymerization polycarbonate resin guided from specific bisphenols has good printing nature, since the flexibility of the printing side after printing is excellent, it finds out becoming suitable heat-resistant printing ink for the decoration film for insert molding, and came to complete this invention.

[0007]

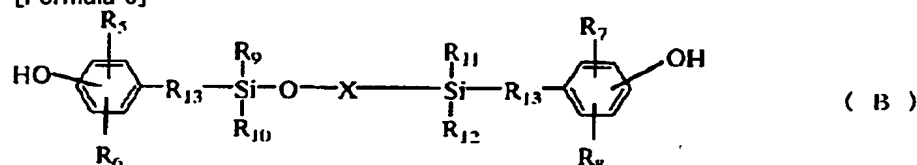
[The gestalt of invention implementation] Namely, the compound expressed with a general formula (A), a general formula (B) or a general formula (A), a general formula (B), and a general formula (C) Are the polycarbonate which is made to react with a carbonate formation compound and is obtained, and a general formula (B) receives all monomer components [a (general formula A) + (general formula B) + general formula (C)]. It is 20 - 60wt%, and limiting viscosity [eta] is offering the heat-resistant printing ink characterized by using the polycarbonate resin which is 0.1-1.0 [dl/g] as binder resin.

[Formula 5]



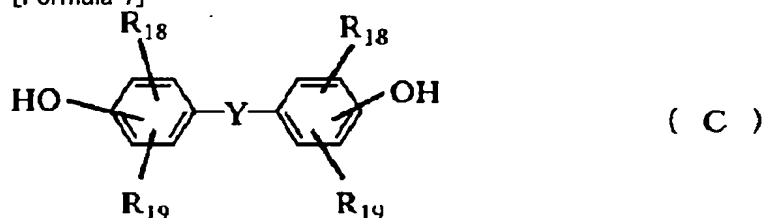
(R1 -R4 expresses respectively independently a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17 among a formula.) When it has a carbon atom on these radicals, it can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent.

[Formula 6]

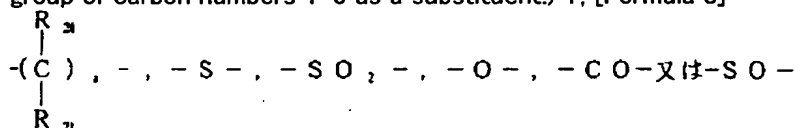


the inside of a formula, and R5 -R8 — respectively — becoming independent — a hydrogen atom and the alkyl group of carbon numbers 1-5 — In being the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17 and having a carbon atom on these radicals, as a substituent It can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5. R9 -R12 are a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17, and when it has a carbon atom on these radicals, they can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent. R13 expresses the aliphatic series radical of carbon numbers 1-6, or only expresses association. X expresses the homopolymer or random copolymer of -SiO (R14) (R15)- and/or -SiO (R16) (R17)-. Polymerization degree is 0-200. R14-R17 It becomes independent respectively. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-5, the aryl group of carbon numbers 6-12, In being the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17 and having a carbon atom on these radicals, as a substituent it can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5.

[Formula 7]



(Among a formula, R18-R19 are a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, the aryl group of carbon numbers 6-12, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-17, and when it has a carbon atom on these radicals, they can also have respectively independently the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent.) Y, [Formula 8]



Come out, it is and R20-R21 become independent respectively here. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-10, Express the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, or the aryl group of carbon numbers 6-12, or R20 and R21 join together together. The radical which forms the ring or heterocycle of carbon numbers 3-6 is expressed, and when it has a carbon atom on these radicals, it can also have the alkyl group of carbon numbers 1-5, the alkenyl radical of carbon numbers 2-5, and the alkoxy group of carbon numbers 1-5 as a substituent. a expresses the integer of 0-20.

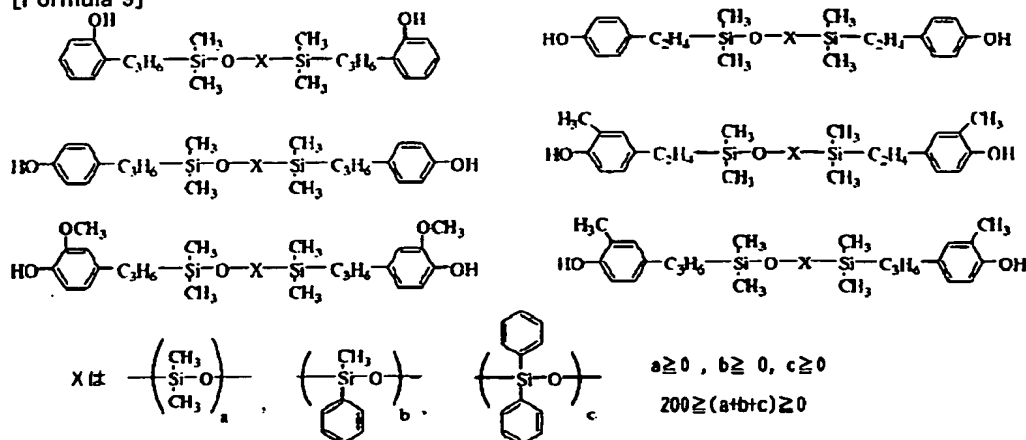
[0008] As a compound of the general formula (A) which guides the polycarbonate resin of this invention Specifically 9 and 9-screw (4-hydroxy-2-methylphenyl) fluorene, 9 and 9-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) fluorene, 9 and 9-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene, 3, the 6-dimethyl -9, 9-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene, 9 and 9-screw (3-methoxy-4-hydroxyphenyl) fluorene, 9 and 9-screw (3-ethoxy-4-hydroxyphenyl) fluorene, 9 and 9-screw (3-ethyl-4-hydroxyphenyl) fluorene, 4, the 5-dimethyl -9, 9-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene, 9 and 9-screw (3-phenyl-4-hydroxyphenyl) fluorene, 3, the 6-dimethyl -9, 9-screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl) fluorene and 3, 6-diphenyl -9, 9-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene, etc. can be mentioned. 9 and 9-screw (4-hydroxyphenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-hydroxy-2-methylphenyl) fluorene is desirable also in especially inside. These compounds can also use two or more kinds, using together.

[0009] Specifically as a compound of the general formula (B) which guides the polycarbonate resin of this invention,

the following are illustrated.

[0010]

[Formula 9]



で、それらの複数のブロック体がランダムに結合したもの。

[0011] These can also use two or more kinds together. The things by which 1-100 pieces or 1-100 diphenyl siloxanes are contained in X for dimethylsiloxane, and those random copolymers are desirable. alpha, omega-screw [3-(o-hydroxyphenyl) propyl] poly dimethyl diphenyl random copolymerization siloxane, alpha, and omega-screw [3-(o-hydroxyphenyl) propyl] poly dimethylsiloxane are desirable especially.

[0012] As a compound of the general formula in this invention (C), specifically 4 and 4'-biphenyl diol, Screw (4-hydroxyphenyl) methane, the screw (4-hydroxyphenyl) ether, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, a screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) sulfone, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfoxide, screw (4-hydroxyphenyl) SURUFAIDO, Screw (4-hydroxyphenyl) ketone, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A; BPA), 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane (bisphenol Z; BPZ), 2 and 2-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) propane (dimethyl bisphenol A), 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) propane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane (bisphenol A P; BPAP), Screw (4-hydroxyphenyl) diphenylmethane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3-allyl compound phenyl) propane, 3, 3, 5-trimethyl-1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1, and 1-screw (4-hydroxy-2-methyl-5-t-butylphenyl) butane etc. is illustrated. These can also use two or more kinds together. Moreover, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane is desirable also especially in these.

[0013] Moreover, as a carbonate plasticity compound in this invention, bisallyl carbonate, such as a phosgene, and diphenyl carbonate, G p-tolyl carbonate, phenyl-p-tolyl carbonate, G p-chlorophenyl carbonate, dinaphthyl carbonate, is mentioned, for example. These compounds can also use two or more kinds, using together.

[0014] The polycarbonate resin used for the binder resin of the heat-resistant printing ink of this invention By making the compound of said general formula (A) and general formula (B) or a general formula (A), a general formula (B), and a general formula (C) react with a carbonate formation compound The well-known approach used in case the polycarbonate which can manufacture and is guided from bisphenol A is manufactured, For example, approaches, such as a direct reaction (the phosgene method) with bisphenols and a phosgene or an ester exchange reaction (ester interchange method) with bisphenols and bis-aryl carbonate, are employable.

[0015] If the polycarbonate resin of this invention needs to hold the required solvent solubility and the reinforcement as binder resin of heat-resistant printing ink with sufficient balance and the limiting viscosity of binder resin is too low, reinforcement runs short, if limiting viscosity is too high, there will be a fall and ink viscosity rise of solvent solubility, and printing nature will fall. It is desirable that limiting viscosity is the range of 0.1 - 1.0 dl/g as desirable limiting viscosity range, and it is desirable that it is the range of further 0.15 - 0.5 dl/g.

[0016] Moreover, the amount of said general formula (B) used has 20 - 60 desirable % of the weight to the total quantity of said general formula (A), a general formula (B), and a general formula (C), when the reinforcement of binder resin and thermal resistance are taken into consideration. If flexibility falls and said general formula (B) exceeds 60 % of the weight at less than 20 % of the weight, thermal resistance runs short.

[0017] Although use of said general formula (C) is usable because of improvement in many engine performance, compatibility amelioration with a stain and a pigment, etc., it is desirable to use it in the range which does not spoil the engine performance of the binder resin for heat-resistant printing ink of this invention, and the amount of said general formula (C) used has less than 50 desirable % of the weight to the total quantity of said general formula (A) and a general formula (C).

[0018] The heat-resistant printing ink of this invention dissolves in said binder resin and the solvent of a request of a stain and a pigment, and is produced. As the stain and a pigment used in the printing ink of this invention, organic pigments, such as inorganic pigments, such as colors, such as an anthraquinone system and a naphthoquinone system, titanium oxide, carbon black, a calcium carbonate, and metal particles, an azo pigment, and a phthalocyanine pigment, etc. are mentioned, for example. These stains and pigments exist with binder resin in the condition of having dissolved or distributed, in ink.

[0019] As a solvent for ink preparation, a non-halogen system organic solvent is desirable, for example, cyclic ether, such as annular ketones, such as aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, a cyclohexanone, and cyclopentanone, a tetrahydrofuran, and dioxane, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned, and dioxane, a tetrahydrofuran, toluene, a xylene, and a cyclohexanone are desirable especially. Moreover, a solvent may be used independently or may be used with two or more sorts of partially aromatic solvents. It is the purpose which furthermore raises a stain and pigment dispersibility, spreading nature, drying, etc., and it is also possible to use together a solvent or poor solvents, such as aliphatic hydrocarbon, such as ester, such as un-annular ketones, such as alcohol, such as a methanol and ethanol, a methyl ethyl ketone, and an acetone, ethyl acetate, and methyl acetate, a cyclohexane, and n-heptane, alkylene glycol and a derivative of those, silicone oil, and soybean oil. [such as oil,]

[0020] To said printing ink, organic and a non-subtlety particle, a release agent, an anti-oxidant, a plasticizer, a dispersant, an infrared absorption agent, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, a defoaming agent, a leveling agent, etc. may be added if needed other than binder resin, and a stain and a pigment.

[0021] Moreover, although the loadings of the binder resin in ink are influenced by limiting viscosity and solvent solubility, 1 - 70 % of the weight is desirable, and 5 - 50 % of the weight is more desirable. Balance of solvent solubility and ink spreading nature is good in it being within the limits which requires the concentration of binder resin, and workability improves.

[0022] In this invention, said heat-resistant printing ink is applied to a base material film, and is used for insert molding decoration. As a resin film used for a base material film, it is a thermoplastics film, and is specifically a polycarbonate resin film, a polyester resin film, a polyamide resin film, a heat-resistant polyolefin resin film, etc., and especially a polycarbonate resin film is excellent in transparency, thermal resistance, a mechanical strength, etc., and is used preferably. These resin films are usually 0.1-2mm in thickness, and its thickness of 0.1-0.5mm is desirable.

[0023] As an approach of applying the heat-resistant printing ink of this invention to a base material film, although screen-stencil, gravure, flexographic printing, etc. are mentioned, the thickness range of the ink layer to apply is wide, and the point which can thicken an ink layer to especially screen-stencil is desirable. The printing side dried by drying the applied ink by natural neglect, the cold and *****, an infrared exposure, heating printing, UV irradiation, etc. is acquired.

[0024] The heat-resistant printing ink of this invention can be suitably used as ink of the decoration printing film at the time of carrying out insert molding in order to carry out the decoration of the thermoplastics. Also in case especially the decoration printing film using the heat-resistant printing ink of this invention gives decoration to polycarbonate resin, the polycarbonate / ABS blend resin, etc. comparatively fabricated at an elevated temperature, it spreads to the printing section pattern after insert molding, and boorish desperation is not seen, but the adhesive property of the printing section is also excellent.

[0025] Furthermore, the decoration printing film using the heat-resistant printing ink of this invention has the advantage whose workability improves at the same time it is rare to do damage to a decoration side and it reduces the poor appearance after insert molding, even if it is exposed to the crookedness and impact which are added at the time of the usual transportation, storage, and a fabrication operation etc. since it is excellent in the flexibility of a decoration printing film printing side as compared with the thing using conventional printing ink.

[0026]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0027] The [flexibility trial of printing film] thickness of 0.2mm The printing ink of an example or the example of a comparison was used for one side of a polycarbonate film, the letter of solid coating was screen-stenciled, and the printing film test piece was obtained after 100-degree-C 2-hour desiccation. The obtained film test piece is cut in the shape of [70mm long and 50mm wide] a strip of paper, and it fixes to the test board, and is 40mm stroke and 180 to a lengthwise direction with a shaker. The visual judgment of the existence of the crack of a film test piece printing side was carried out during 5 minutes and after the bend test of 1 hour by the time/min. When a crack has been checked visually and x and a crack were not able to be checked, it displayed by the judgment of O.

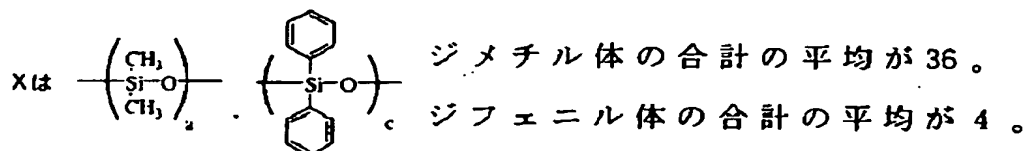
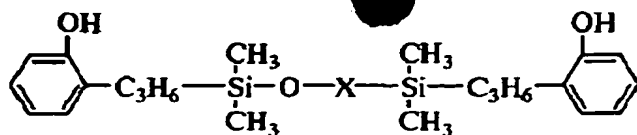
[0028] The visual judgment of the mold-goods printing section after insert molding was carried out for the [mold-goods appearance after the flexibility trial of printing film] aforementioned 5 minutes, the case where a color omission, nonuniformity, etc. were checked was displayed as x using the printing film after a bend test, and the case where it was not checked was displayed as O.

[0029] It asked for the dichloromethane 0.5 w/v% solution of [measuring method of limiting viscosity] polycarbonate resin with 20 degrees C and the Huggins constant 0.45 using the Ubbelohde viscosity tubing.

[0030] Usual carried out the interfacial polycondensation reaction of an example 19, the 9-screw (4-hydroxy-3-methylphenyl) fluorene (Following BCFL and abbreviated name) 50 weight section, the following polysiloxane compound (following Si 1 and abbreviated name) 50 weight section, and the phosgene, and polycarbonate resin (limiting viscosity 0.38 dl/g) was obtained.

[0031]

[Formula 10]



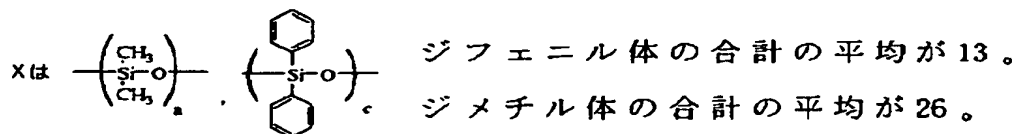
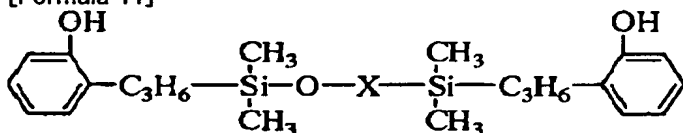
で、それらの複数のブロック体がランダムに結合したもの。

[0032] By having used the obtained polycarbonate resin as binder resin, the anthraquinone system Plast Red 8370 (product made from the Arimoto chemical industry) 10 weight section was mixed as 30 weight sections and a color, the cyclohexanone 100 weight section and the dioxane 30 weight section were mixed as a solvent, and the ink for printing was adjusted. next, said ink for printing is screen-stenciled as a base material film on one side of a thickness 0.2mm x150mm x70mm commercial polycarbonate film (Mitsubishi Gas Chemical make; you pyrone FE-2000) — the flexibility trial was performed for [of a printing film] 5 minutes after 2-hour desiccation at 100 degree C for 1 hour, and viewing estimated the printing side. Furthermore, metal mold is equipped with the printing film after a bend test for 5 minutes, and it is a vertical injection molding machine. Insert molding of the polycarbonate (Mitsubishi Gas Chemical make; you pyrone S-2000) fused at 300 degrees C was carried out. Viewing estimated the appearance of the obtained insertion mold goods. A result is shown in Table 1.

[0033] Example 2Si1 It changed into the following polysiloxane compound (following Si 2 and abbreviated name) 40 weight section instead, and printing, shaping, and evaluation were performed like the example 1 except having used for binder resin the polycarbonate resin (limiting viscosity 0.28 dl/g) which changed BCFL into 60 weight sections and obtained it. A result is shown in Table 1.

[0034]

[Formula 11]

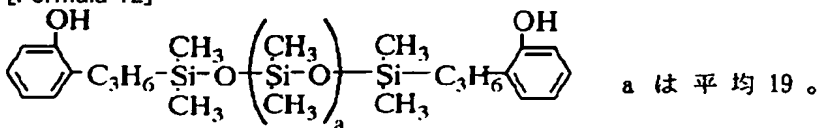


で、それらの複数のブロック体がランダムに結合したもの。

[0035] Example 3Si1 It changed into the following polysiloxane compound (following Si 3 and abbreviated name) 40 weight section instead, and printing, shaping, and evaluation were performed like the example 1 except having used for binder resin the polycarbonate resin (limiting viscosity 0.25 dl/g) which changed BCFL into 60 weight sections and obtained it. A result is shown in Table 1.

[0036]

[Formula 12]



[0037] Example 4BCFL was changed into 50 weight sections, Si1 was changed into 40 weight sections, and printing, shaping, and evaluation were performed like the example 1 except having used the ***** polycarbonate resin for 10 weight sections (limiting viscosity 0.35 dl/g) for binder resin for 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (Following BPA and abbreviated name). A result is shown in Table 1.

[0038] Instead of example 5 color, printing, shaping, and evaluation were performed for the cobalt blue system pigment (Bayer make; Lightfast Blue 100) like the example 1 except **** for 20 weight sections. A result is shown in Table 1.

[0039] Printing, shaping, and evaluation were performed like the example 1 except having changed the example 6 cyclohexanone 100 weight section into the cyclopentanone 80 weight section, and having changed the dioxane 30 weight section into the tetrahydrofuran 20 weight section. A result is shown in Table 1.

[0040] Printing, shaping, and evaluation were performed like the example 1 except having changed the example 7

dioxane 30 weight section into the toluene 30 weight section, and having changed the color to 15% of the weight. A result is shown in Table 1.

[0041] Printing, shaping, and evaluation were performed like the example 1 except having used for binder resin the polycarbonate resin (Mitsubishi Gas Chemical make; the you pyrone Z200, limiting viscosity 0.49 dl/g) guided from 1 of marketing, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane instead of the polycarbonate resin of example of comparison 1 example 1. A result is shown in Table 1.

[0042] Instead of the polycarbonate resin of example of comparison 2 example 1, it is 3, 3, and 5-trimethyl. - Printing, shaping, and evaluation were performed like the example 1 except usual having carried out the interfacial polycondensation reaction and having used gay polycarbonate resin (limiting viscosity 0.35 dl/g) for binder resin using 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane and the phosgene. A result is shown in Table 1.

[0043] Other than having used for binder resin the gay polycarbonate resin (Mitsubishi Gas Chemical make; the you pyrone H-4000, limiting viscosity 0.35 dl/g) guided from commercial BPA instead of the polycarbonate resin of example of comparison 3 example 1, although carried out like the example 1, binder resin could not finish melting into a solvent and printing ink was not able to be created.

[0044]

[Table 1]

	屈曲試験後印刷フィルムの外観評価			5分屈曲試験後印刷フィルムのインサート成形品外観評価
	初期(0分)	5分後	1時間後	
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
比較例1	○	○	×	×
比較例2	○	○	×	×

[0045]

[Effect of the Invention] As compared with the thing using conventional printing ink, the decoration printing film using the heat-resistant printing ink of this invention has the description which is excellent in the flexibility of a decoration printing film printing side while maintaining thermal resistance and adhesion. Therefore, since workability improves at the same time it is rare to do damage to a decoration side and it reduces the poor appearance after insert molding, even if exposed to the crookedness and impact which are added at the time of the usual transportation, storage, and a fabrication operation etc., it contributes to the improvement of quality or the yield. It is suitable as printing ink of the decoration printing film used for insertion injection-molded products, such as parts for a display, such as an edge of the various meter boards of an automobile and a sunroof especially with large split and printing area, and a windowpane, housing of a cellular phone, housing of AV product, and a personal digital assistant device, a copying machine, and miscellaneous goods.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275405

(P2002-275405A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/10

識別記号

F I

C 0 9 D 11/10

テマコード (参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-80883 (P2001-80883)

(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 小川 典慶

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72) 発明者 金川 達也

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72) 発明者 安達 高広

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

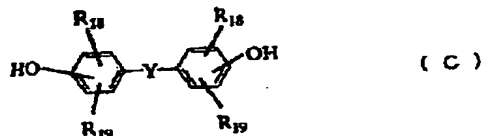
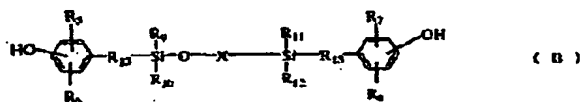
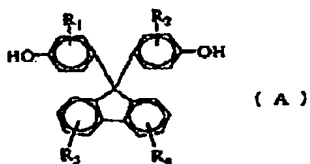
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性印刷インキ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 密着性を維持するとともに加飾印刷フィルム印刷面の耐屈曲性に優れる耐熱性印刷インキの提供。

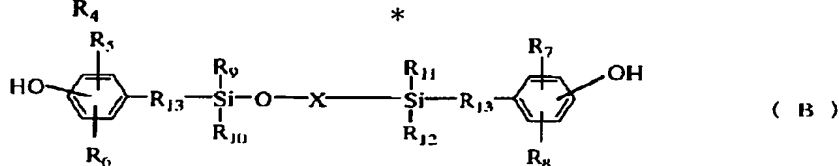
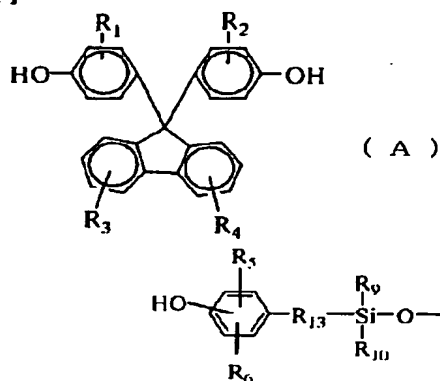
【解決手段】 一般式AとB、または一般式AとBとCの化合物を、炭酸エステル形成化合物と反応させて得るポリカーボネートであって、一般式Bが全モノマー成分〔一般式A+B+C〕に対して20～60wt%であり、

極限粘度 $[\eta]$ が0.1～1.0 [dl/g]であるポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂として用いる耐熱性印刷インキ。(R₁～R₁₉は各々独立してH、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシまたはアラルキル基。Xはポリシロキサン連鎖。Yは、炭化水素基、-S-、-SO₂-、-O-、-CO-または-SO-。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (A) と一般式 (B)、または一般式 (A) と一般式 (B) と一般式 (C) で表される化合物を、炭酸エステル形成化合物と反応させて得られるポリカーボネートであって、一般式 (B) が全モノマー成分〔一般式 (A) + 一般式 (B) + 一般式 (C)〕に対して、20～60wt%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が、0.1～1.0 [dl/g]であるポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂として用いることを特徴とする耐熱性印刷インキ。

【化 1】



(式中、 $R_5 \sim R_8$ は、各々独立して水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基または炭素数 7～17 のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基を有することもできる。 $R_9 \sim R_{12}$ は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基または炭素数 7～17 のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ※

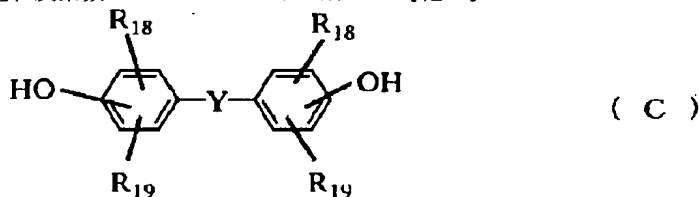
* (式中、 $R_1 \sim R_4$ は、各々独立して水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基または炭素数 7～17 のアラルキル基を表す。これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基を有することもできる。)

【化 2】

10

※基を有することもできる。 R_{13} は炭素数 1～6 の脂肪族基を表すか、単に結合を表す。 X は、 $-\text{SiO}(\text{R}_{14})(\text{R}_{15})-$ および/または $-\text{SiO}(\text{R}_{16})(\text{R}_{17})-$ の単体重合体またはランダム共重合体を表し、重合度は 0～200 であり、 $\text{R}_{14} \sim \text{R}_{17}$ は、各々独立して水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基または炭素数 7～17 のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基を有することもできる。)

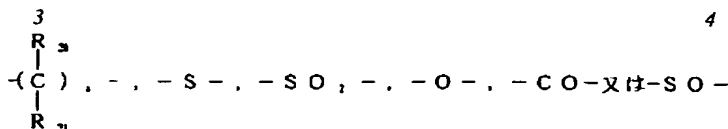
【化 3】



(式中、 $R_{18} \sim R_{19}$ は、各々独立して、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基または炭素数 7～17 のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、

炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基を有することもできる。 Y は、

【化 4】



であり、ここに $R_{20} \sim R_{21}$ は、各々独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～12のアリール基を表すか、 R_{20} と R_{21} が一緒に結合して、炭素数3～6の炭素環または複素環を形成する基を表し、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基を有することもできる。 a は0～20の整数を表す。)

【請求項2】 一般式(A)が、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、及び9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フルオレンの群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の耐熱性印刷インキ。

【請求項3】 炭酸エステル形成化合物がホスゲンである請求項1記載の耐熱性印刷インキ。

【請求項4】 一般式(B)の $R_9 \sim R_{12}$ がメチル基およびフェニル基から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の耐熱性印刷インキ。

【請求項5】 一般式(B)が、 α , ω 位に3-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピル基を有するジメチルシロキサンとジフェニルシロキサンのランダム共重合体および α , ω -ビス[3-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンの群より誘導された少なくとも1種である請求項1記載の耐熱性印刷インキ。

【請求項6】 一般式(C)が2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである請求項1記載の耐熱性印刷インキ。

【請求項7】 一般式(C)の割合が、重量比で一般式(C) / [一般式(A) + 一般式(C)] < 0.5である請求項1記載の耐熱性印刷インキ。

【請求項8】 インキ調整用溶媒として非ハロゲン系有機溶媒を用いた請求項1記載の耐熱性印刷インキ。

【請求項9】 請求項1記載のインキを印刷したフィルムを使用し、該フィルムを金型内にインサートした後、熱溶解した樹脂を前記金型内に射出することを特徴とする加飾樹脂成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性が優れると共に、印刷後印刷部の耐屈曲性に優れたインサートフィルム用印刷インキに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、表面に加飾印刷が施されたフィルムを金型に装着し、フィルム印刷面に向け溶解した樹脂

を金型内に射出して、樹脂表面に加飾印刷が施されたフィルムを一体化させる射出成形（以下、インサート成形という。）による、曲面、凹凸または平面を有する各種の印刷された射出成形品を得る方法が用いられている。例えば、自動車の各種メーター盤やサンルーフ、窓ガラスの縁、携帯電話のハウジング、AV製品のハウジング、携帯端末機器や複写機等の表示部分、雑貨類などの射出成形品に応用されている。

【0003】前記加飾印刷されたフィルムの印刷用インキは、溶剤と染・顔料とバインダー樹脂を主成分に構成される。印刷用インキはフィルムに印刷後乾燥することで溶剤を除去し、染・顔料をバインダー樹脂に固定すると同時にフィルムとバインダー樹脂が密着し、加飾印刷されたフィルムが得られる。加飾印刷されたフィルムは、インサート成形時に、溶解した樹脂に接触することや加温された金型に保持されても印刷面にしみやぼやけが生じない耐熱性が要求される。

【0004】耐熱性はバインダー樹脂の耐熱性に左右されるため、特開平8-3502号公報や特開平2000-109492号公報に耐熱性に優れ、溶剤溶解性もよい特殊なポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂に用いた耐熱性印刷インキが開発されている。これらのバインダー樹脂は耐熱性が良好で種々の溶剤にも良溶であり、耐熱性印刷インキ用バインダー樹脂として好適であったが、バインダー樹脂が硬くて脆い性質があり、フィルムの屈曲や射出成形時等の衝撃でクラックが生じる場合があり改善の余地があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、耐熱性が優れると共に、印刷後印刷部の耐屈曲性に優れ、印刷面クラック発生を低減した耐熱性印刷インキを提供することにある。

【0006】

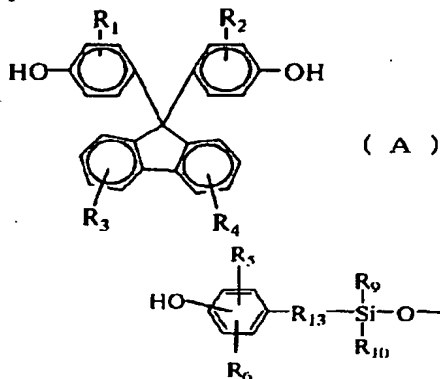
【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のビスフェノール類より誘導された共重合ポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂に用いた印刷インキは、印刷性が良好で、印刷後の印刷面の耐屈曲性が優れるためインサート成形用加飾フィルムに好適な耐熱性印刷インキとなることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明実施の形態】即ち、一般式(A)と一般式(B)、または一般式(A)と一般式(B)と一般式(C)で表される化合物を、炭酸エステル形成化合物と反応させて得られるポリカーボネートであって、一般式(B)が全モノマー成分〔一般式(A) + 一般式(B)〕

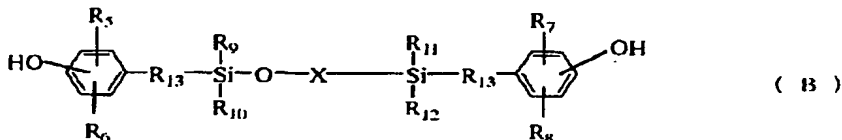
＋一般式 (C)] に対して、20～60wt%であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が、0.1～1.0 [dl/g] であるポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂として用いることを特徴とする耐熱性印刷インキを提供することである。

【化5】



10

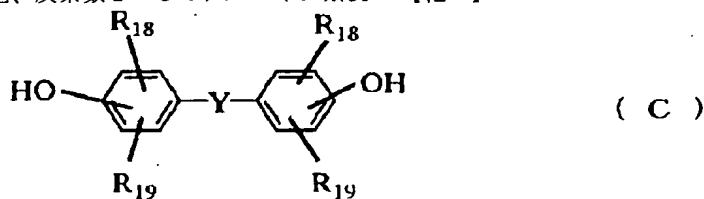
*



(式中、R5～R8は、各々独立して水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数7～17のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基を有することもできる。R9～R12は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数7～17のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基※30

※基を有することもできる。R13は炭素数1～6の脂肪族基を表すか、単に結合を表す。Xは、 $-\text{Si}(\text{O}(\text{R}_{14}))(\text{R}_{15})-$ および/または $-\text{Si}(\text{O}(\text{R}_{16}))(\text{R}_{17})-$ の単体重合体またはランダム共重合体を表し、重合度は0～200であり、R14～R17は、各々独立して水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数7～17のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基を有することもできる。)

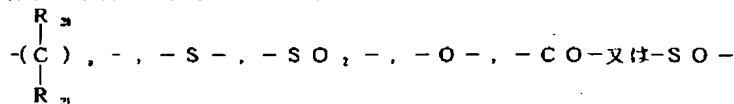
【化7】



(式中、R18～R19は、各々独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数7～17のアラルキル基であり、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、★

★炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基を有することもできる。Yは、

【化8】

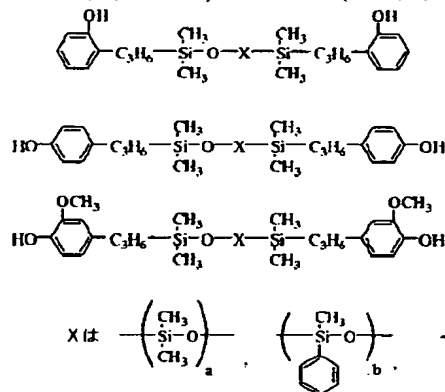


であり、ここにR20～R21は、各々独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数6～12のアリール基を表すか、R20とR21が一緒に結合して、炭素数3～6の炭素環または複素環を形成する基

を表し、これらの基に炭素原子を有する場合には置換基として、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数1～5のアルコキシ基を有することもできる。aは0～20の整数を表す。)

【0008】本発明のポリカーボネート樹脂を誘導する

一般式 (A) の化合物としては、具体的には 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、3, 6-ジメチル-9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-エチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、4, 5-ジメチル-9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、3, 6-ジメチル-9, 9-ビス (3-メチル



で、それらの複数のブロック体がランダムに結合したもの。

【0011】これらは、2種類以上併用することも可能である。Xには、ジメチルシロキサンが1~100個、またはジフェニルシロキサンが1~100個含まれるものおよびそれらのランダム共重合体が好ましい。中でも、特に、 α , ω -ビス[3-(α -ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルジフェニルランダム共重合シロキサン、 α , ω -ビス[3-(α -ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンが好ましい。

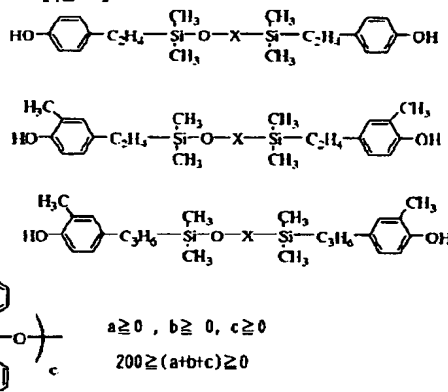
【0012】本発明中の一般式 (C) の化合物としては、具体的には4,4'-ビフェニルジオール、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルファイド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA; BPA)、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (ビスフェノールZ; BPZ)、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン (ジメチルビスフェノールA)、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル) プロパン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン (ビスフェノールA

*ル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン及び3, 6-ジフェニル-9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン等を挙げることができる。中でも特に、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) フルオレンが好ましい。これらの化合物は2種類以上併用して使用することも可能である。

【0009】本発明のポリカーボネート樹脂を誘導する一般式 (B) の化合物としては、具体的には、下記のもの为例示される。

【0010】

【化9】



$$a \geq 0, b \geq 0, c \geq 0$$

$$200 \geq (a+b+c) \geq 0$$

P; BPAP)、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル) プロパン、3,3,5-トリメチル-1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,1-ビス (4-ヒドロキシ-2-メチル-5- t -ブチルフェニル) ブタンなどが例示される。これらは、2種類以上併用することも可能である。また、これらの中でも特に2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンが好ましい。

【0013】また、本発明中の炭酸エステル形成性化合物としては、例えばホスゲンや、ジフェニルカーボネート、ジ- p -トリルカーボネート、フェニル- p -トリルカーボネート、ジ- p -クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどのビスアリルカーボネートが挙げられる。これらの化合物は2種類以上併用して使用することも可能である。

【0014】本発明の耐熱性印刷インキのバインダー樹脂に用いられるポリカーボネート樹脂は、前記一般式 (A) と一般式 (B)、または一般式 (A) と一般式 (B) と一般式 (C) の化合物とを、炭酸エステル形成性化合物と反応させることによって、製造することができるものであり、ビスフェノールAから誘導されるポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、例えばビスフェノール類とホスゲンとの直接反応 (ホスゲン法)、あるいはビスフェノール類とビスアリールカ

ーボネートとのエステル交換反応（エステル交換法）などの方法を採用することができる。

【0015】本発明のポリカーボネート樹脂は、耐熱性印刷インキのバインダー樹脂としての必要な溶剤溶解性と強度をバランス良く保持することが必要であり、バインダー樹脂の極限粘度が低すぎると強度が不足し、極限粘度が高すぎると溶剤溶解性の低下とインキ粘度上昇があり印刷性が低下する。望ましい極限粘度範囲として極限粘度が0.1～1.0dl/gの範囲であることが好ましく、さらには0.15～0.5dl/gの範囲であることが好ましい。

【0016】また、前記一般式（B）の使用量はバインダー樹脂の強度と耐熱性を考慮すると、前記一般式

（A）及び一般式（B）及び一般式（C）の合計量に対して20～60重量%が好ましい。前記一般式（B）が20重量%未満では、耐屈曲性が低下し、60重量%を越えると耐熱性が不足する。

【0017】前記一般式（C）の使用は、諸性能の向上や染・顔料との相溶性改良等のため使用可能であるが、本発明の耐熱性印刷インキ用バインダー樹脂の性能を損

なわない範囲で使用する事が好ましく、前記一般式（C）の使用量は、前記一般式（A）及び一般式（C）の合計量に対して50重量%未満が好ましい。

【0018】本発明の耐熱性印刷インキは、前記バインダー樹脂と染・顔料を所望の溶剤に溶解して作製される。本発明の印刷インキにおいて使用される染・顔料としては、例えば、アントラキノン系、ナフトキノン系等の染料、酸化チタン、カーボンブラック、炭酸カルシウム、金属粒子等の無機顔料、アゾ顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられる。これらの染・顔料はインキ中に溶解あるいは分散した状態でバインダー樹脂と共に存在する。

【0019】インキ調製のための溶剤としては、非ハロゲン系有機溶剤が好ましく、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等の環状ケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、なかでもジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノンが好ましい。また溶剤は単独で用いても、2種以上の混合溶剤で用いても良い。さらには染・顔料分散性、塗布性や乾燥性等を向上させる目的で、メタノール、エタノール等のアルコール、メチルエチルケトン、アセトン等の非環状ケトン、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、シクロヘキサノン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アルキレングリコール類及びその誘導体、シリコンオイル、大豆油等のオイル類などの溶剤または貧溶剤を併用することも可能である。

【0020】前記印刷インキにはバインダー樹脂及び染・顔料の他に必要に応じて、有機及び無機微粒子、離型

剤、酸化防止剤、可塑剤、分散剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤等を添加しても良い。

【0021】また、インキ中のバインダー樹脂の配合量は極限粘度や溶剤溶解性に左右されるが、1～70重量%が好ましく、5～50重量%がより好ましい。バインダー樹脂の濃度がかかる範囲内であると、溶剤溶解性とインキ塗布性がバランスよく、作業性が向上する。

【0022】本発明において、前記耐熱性印刷インキは基材フィルムに塗布され、インサート成形加飾用に用いられる。基材フィルムに使用される樹脂フィルムとしては熱可塑性樹脂フィルムであり、具体的にはポリカーボネート樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、耐熱ポリオレフィン樹脂フィルム等であり、特にポリカーボネート樹脂フィルムが透明性、耐熱性、機械的強度等に優れ好ましく用いられる。これらの樹脂フィルムは通常0.1～2mmの厚みであり、0.1～0.5mmの厚みが好ましい。

【0023】本発明の耐熱性印刷インキを基材フィルムに塗布する方法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等が挙げられるが、塗布するインキ層の膜厚範囲が広く、インキ層を厚くすることができる点から、スクリーン印刷が特に好ましい。塗布されたインキは、自然放置、冷・温送風、赤外線照射、加熱焼付、紫外線照射等により乾燥することで乾燥した印刷面が得られる。

【0024】本発明の耐熱性印刷インキは、熱可塑性樹脂を加飾する目的でインサート成形する際に加飾印刷フィルムのインキとして好適に使用することができる。特に、本発明の耐熱性印刷インキを用いた加飾印刷フィルムは、比較的高温で成形されるポリカーボネート樹脂やポリカーボネート/ABSブレンド樹脂等に加飾を施す際にも、インサート成形後の印刷部パターンに滲みやぼやけが見られず印刷部の接着性も優れている。

【0025】さらに、本発明の耐熱性印刷インキを用いた加飾印刷フィルムは従来の印刷インキを用いたものに比して、加飾印刷フィルム印刷面の耐屈曲性に優れるため、通常の輸送、保管、成形作業時等に加わる屈曲や衝撃にさらされても加飾面に損傷を与えることが少なく、インサート成形後の外観不良を低減すると同時に、作業性が向上する利点を有する。

【0026】

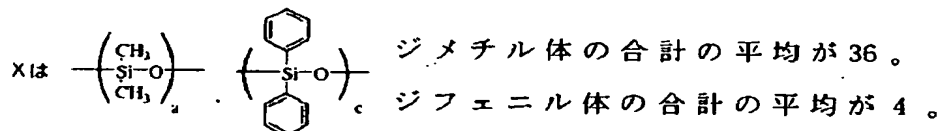
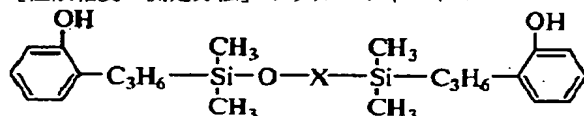
【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0027】【印刷フィルムの耐屈曲性試験】厚み0.2mmのポリカーボネートフィルムの片面に、実施例または比較例の印刷インキを用い、ベタ塗り状のスクリーン印刷を施し、100℃2時間乾燥後、印刷フィルム試験片を得た。得られたフィルム試験片を縦70mm×横50mmの短

冊状に切り、試験台に固定し、振とう器にて縦方向に40mmストローク、180回/minで5分間と1時間の屈曲試験後、フィルム試験片印刷面のクラックの有無を目視判定した。目視でクラックが確認できた場合は×、クラックが確認出来なかった場合は○の判定で表示した。

【0028】〔印刷フィルムの耐屈曲性試験後の成形品外観〕前記5分間屈曲試験後の印刷フィルムを用いて、インサート成形後の成形品印刷部を目視判定し、色抜けやムラなどが確認された場合を×、確認されなかった場合を○と表示した。

【0029】〔極限粘度の測定方法〕ポリカーボネート*



で、それらの複数のブロック体がランダムに結合したもの。

【0032】得られたポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂として30重量部、染料としてアントラキノン系 Plast Red 8370 (有本化学工業製) 10重量部、溶剤としてシクロヘキサノン100重量部およびジオキサン30重量部を混合して、印刷用インキを調整した。次に、基材フィルムとして厚み0.2mm×150mm×70mmの市販ポリカーボネートフィルム(三菱瓦斯化学製;ユーピロンFE-2000)の片面に、前記印刷用インキをスクリーン印刷し、100℃で2時間乾燥後、印刷フィルムの5分間と1時間屈曲性試験を行い、目視で印刷面を評価した。さらに、5分間屈曲試験後の印刷フィルムを金型に装着し、縦型射出成形機にて300℃に溶融したポリカーボネート※

*樹脂のジクロロメタン0.5w/v%溶液を20℃、ハギンズ定数0.45にて、ウベローデ粘度管を用いて求めた。

【0030】実施例1

9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下BCFLと略称)50重量部と下記ポリシロキサン化合物(以下Si1と略称)50重量部とホスゲンとを通常の界面重縮合反応させてポリカーボネート樹脂(極限粘度0.38dl/g)を得た。

【0031】

10 【化10】

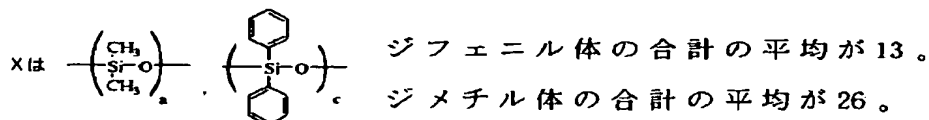
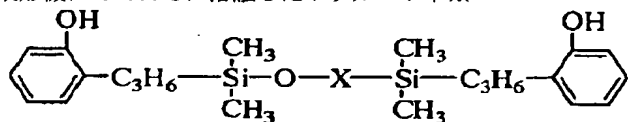
※一ト(三菱瓦斯化学製;ユーピロンS-2000)をインサート成形した。得られたインサート成形品の外観を目視にて評価した。結果を表1に示す。

【0033】実施例2

Si1の代わりに下記ポリシロキサン化合物(以下Si2と略称)40重量部に変更し、BCFLを60重量部に変更して得たポリカーボネート樹脂(極限粘度0.28dl/g)をバインダー樹脂に用いた以外は、実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0034】

【化11】



で、それらの複数のブロック体がランダムに結合したもの。

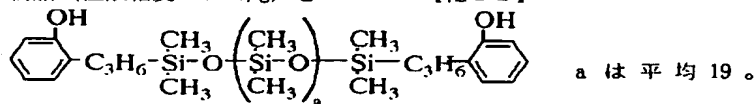
【0035】実施例3

Si1の代わりに下記ポリシロキサン化合物(以下Si3と略称)40重量部に変更し、BCFLを60重量部に変更して得たポリカーボネート樹脂(極限粘度0.25dl/g)をバ

インダー樹脂に用いた以外は、実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0036】

【化12】



【0037】実施例4

BCFLを50重量部、Si1を40重量部に変更し、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下BPAと略称)を10重量部用いて得られたポリカーボネート樹脂(極限粘度0.35dl/g)をバインダー樹脂に用いた以外は、実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0038】実施例5

染料の代わりに、コバルトブルー系顔料(バイエル製; Lightfast Blue 100)を20重量部用いた以外は実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0039】実施例6

シクロヘキサノン100重量部をシクロペンタノン80重量部に変更し、ジオキサン30重量部をテトラヒドロフラン20重量部に変更した以外は実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0040】実施例7

ジオキサン30重量部をトルエン30重量部に変更し、染料を15重量%に変更した以外は実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0041】比較例1

*

【表1】

	屈曲試験後印刷フィルムの外観評価			5分屈曲試験後印刷フィルムのインサート成形品外観評価
	初期(0分)	5分後	1時間後	
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
比較例1	○	○	×	×
比較例2	○	○	×	×

【0045】

【発明の効果】本発明の耐熱性印刷インキを用いた加飾印刷フィルムは従来の印刷インキを用いたものに比して、耐熱性や密着性を維持するとともに加飾印刷フィルム印刷面の耐屈曲性に優れる特徴を有する。故に、通常の輸送、保管、成形作業時等に加わる屈曲や衝撃にさらされても加飾面に損傷を与えることが少なく、インサー

*実施例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、市販の1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノールから誘導されたポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学製; ユーピロンZ200、極限粘度0.49dl/g)をバインダー樹脂に用いた以外は、実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0042】比較例2

実施例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、3,3,5-トリメチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノールとホスゲンを用いて、通常の界面重合反応させてホモポリカーボネート樹脂(極限粘度0.35dl/g)をバインダー樹脂に用いた以外は、実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0043】比較例3

実施例1のポリカーボネート樹脂の代わりに、市販のBPAから誘導されたホモポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学製; ユーピロンH-4000、極限粘度0.35dl/g)をバインダー樹脂に用いた以外は、実施例1と同様に印刷、成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

ト成形後の外観不良を低減すると同時に、作業性が向上するため、品質や歩留まりの改善に寄与する。特に薄物や印刷面積の大きい自動車の各種メーター盤やサンルーフ、窓ガラスの縁、携帯電話のハウジング、AV製品のハウジング、携帯端末機器・複写機等の表示部分、雑貨類などのインサート射出成形品に使用される加飾印刷フィルムの印刷インキとして好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AB04 AE06 AE11 BC02 BC03
BC07 BC16 BC20 BC31 BC36
BC54 BE12 CA04 CA07 EA37
FA02 GA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.